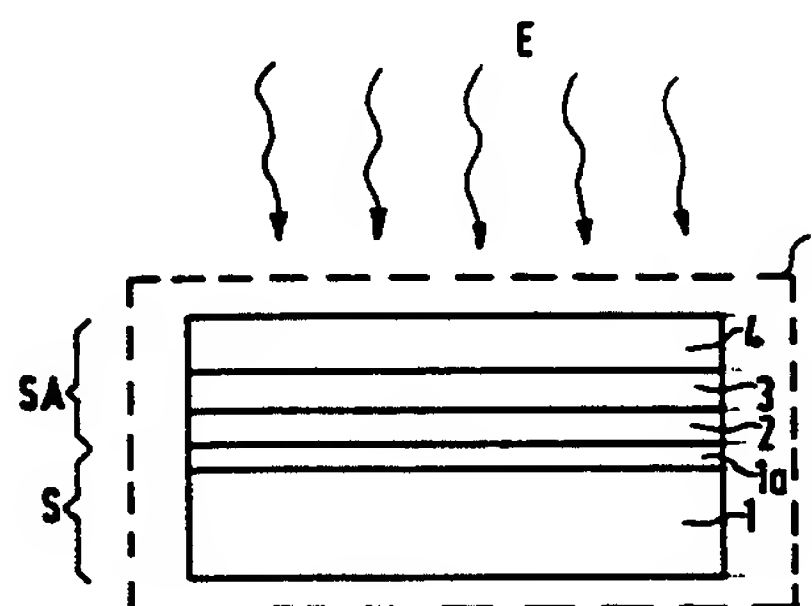




(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : H01L 31/18, 31/032	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/07269 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. März 1994 (31.03.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE93/00814 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. September 1993 (07.09.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 31 706.1 22. September 1992 (22.09.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KARG, Franz [DE/DE]; Bad Kissingen Straße 42, D-81671 München (DE). PROBST, Volker [DE/DE]; Elilandstraße 7, D-81547 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: PROCESS FOR RAPIDLY GENERATING A CHALKOPYRITE SEMICONDUCTOR ON A SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: SCHNELLES VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINES CHALKOPYRIT-HALBLEITERS AUF EINEM SUBSTRAT



(57) Abstract

In order to produce a polycrystalline, single-phase linking semiconductor layer made of chalkopyrite type ABC_2 , a laminated structure comprising several layers is precipitated onto a substrate. The sandwich structure contains components in elemental form, as interelemental compound or as alloy, with a stoichiometric excess of component C. In a rapid annealing process at a heating rate of at least 10°C per second up to a process temperature of at least 350°C , the laminated structure is converted already after a few seconds into the linking semiconductor ABC_2 . By encapsulating the laminated structure, gas exchange is limited, preventing the most volatile components from evaporating. High-efficiency solar cells can be produced with this semiconductor.

(57) Zusammenfassung

Zur Herstellung einer polykristallinen einphasigen Verbindungshalbleiterschicht vom Chalkopyrit-Typ ABC_2 wird vorgeschlagen, auf einem Substrat einen mehrere Schichten umfassenden Schichtaufbau abzuscheiden, welcher die Komponenten elementar, als Interelementverbindung oder als Legierung enthält, wobei die Komponente C im stöchiometrischen Überschuss vorliegt. In einem schnellen Temperprozeß mit einer Aufheizrate von zumindest 10°C pro Sekunde auf eine Prozeßtemperatur von zumindest 350°C wird der Schichtaufbau bereits nach wenigen Sekunden in den Verbindungshalbleiter ABC_2 überführt, wobei durch Verkapselung des Schichtaufbaus der Gasaustausch begrenzt wird, so daß ein Abdampfen der flüchtigsten Komponenten verhindert wird. Aus dem Halbleiter lassen sich hocheffiziente Solarzellen herstellen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

1

5 Schnelles Verfahren zur Erzeugung eines Chalkopyrit-Halb-
leiters auf einem Substrat.

10 Zur preiswerten und konkurrenzfähigen Energieerzeugung
durch Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie
werden hocheffiziente Solarzellen benötigt. Diese sollten
einen Wirkungsgrad von über 10 Prozent, besser noch über
15 Prozent besitzen und über einen Zeitraum von mindestens
20 Jahren stabil sein.

15 Für Solarzellenzwecke werden derzeit Verbindungshalbleiter
vom Chalkopyrit-Typ intensiv untersucht. Mit polykristal-
linen Dünnsolarmodulen aus zum Beispiel Kupfer-Indium-
Diselenid (CIS) wurden bereits hohe und stabile Wirkungs-
grade von nahezu 15 Prozent erreicht. Für eine großtech-
nische Fertigung solcher Solarzellen ist jedoch noch wei-
20 tere Zellen- und Verfahrensentwicklung notwendig. Zum
einen sollte die Entwicklung den Fertigungsprozeß weiter
vereinfachen, der zum Erreichen hoher Wirkungsgrade der
produzierten Solarzellen eine aufwendige Verfahrenskon-
trolle erfordert. Zum anderen sollten toxische Verbindun-
25 gen wie Selenwasserstoff, Kadmiumsulfid oder Kadmiumtellu-
rid oder aus dem Herstellungsprozeß bzw. aus der Zellen-
struktur eliminiert werden.

30 Die bisher bekanntgewordenen Schichtbildungsverfahren zur
Herstellung von Chalkopyrit-Dünnsolarmodulen können im wesentli-
chen nach Ein- bzw. Zweistufenprozessen unterschieden wer-
den. Ein zum Beispiel aus der EP 678609 B (Mickelsen et.
al) bekannter Einstufenprozeß sieht ein simultanes Auf-
dampfen der Elemente Cu, In oder Ga und Se oder S auf ein
35 beheiztes Substrat vor, wobei sich spontan der Verbin-

1 dungshalbleiter auf dem Substrat ausgebildet. Dabei muß je-
2 doch die Aufdampftrate der Elemente Cu und In bzw. Cu und
3 Ga sowie insbesondere deren Verhältnis zueinander sehr ge-
4 nau geregelt werden. Diese Anforderung wirft große Proble-
5 me bei der Herstellung großflächiger Solarmodule auf.

6 Im Unterschied dazu werden beim zum Beispiel aus der
7 EP 195152 B bekannten Zweistufenprozeß zunächst die Me-
8 tallschichten (zum Beispiel Cu und In) bei Raumtemperatur
9 abgeschieden. In einem zweiten Schritt wird daraus durch
10 einen Temperprozeß in reaktiver selen- oder schwefelhalti-
11 ger Atmosphäre die gewünschte Halbleiterverbindung gebil-
12 det. Zwar läßt sich dieser Zweistufenprozeß auf Großflä-
13 chenbeschichtungsanlagen übertragen und die Mengenverhält-
14 nisse der einzelnen Komponenten besser kontrollieren, doch
15 tritt dabei häufig eine mangelnde Haftung der Halbleiter-
16 schicht an der metallischen Rückelektrode auf. Außerdem
17 muß ein genaues Temperaturprofil sowie ein ausreichender
18 Selenpartialdruck beim Aufheizen der Probe eingehalten
19 werden, um die gewünschten Schichteigenschaften zu erhal-
20 ten. Ein weiteres Problem stellt das hochtoxische für das
21 Verfahren erforderliche Prozeßgas Selenwasserstoff und in
22 eingeschränkter Form auch der Schwefelwasserstoff dar.
23 Außerdem läßt sich mit dem langwierigen Prozeß von mehre-
24 ren Stunden Dauer nur eine diskontinuierliche Fertigung
25 realisieren, die den Mengenumsatz stark einschränkt.

26 In einer weiteren Variante des Zweistufenprozesses wird
27 die Selen- bzw. Schwefelkomponente nicht über die Gasphase
28 eingebaut, sondern direkt in elementarer Form auf das me-
29 tallische Schichtpaket aufgedampft. Dabei verläuft die
30 Halbleiterbildung zwar schneller als in den obengenannten
31 Fällen, doch erweisen sich daraus hergestellte Dünnschicht-
32 solarzellen als unbefriedigend und zeigen nur Wirkungsgra-
33 de von unter 5 Prozent. Die Schichten zeigen Reste von Se-
34 kundärphasen sowie punktuelle Ablösungen vom Substrat.
35

- 1 In einer weiteren Variation dieses Prozesses werden CIS-
Dünnsfilme mittels Laser durch RTA (Rapid Thermal Annealing)
aus Cu/In/Se Schichtpaketen synthetisiert. Die dabei erhal-
tenen Halbleiterschichten waren jedoch nicht einphasig,
5 von zu geringer Korngröße und außerdem n-leitend.

Aus einem Beitrag von H. Oumous et al in Proc. of the 9th
EC PVSEC 1989, Freiburg/Breisgau, Seiten 153 bis 156, ist
es zum Beispiel bekannt, einen aus neun Elementarschichten
10 In/Se/Cu bestehenden Stapel mit $10^\circ/\text{s}$ auf 350 bis 500°C zu
erhitzen. Auch dieser Prozeß führt neben der Chalkopyrit-
phase zu röntgendiffraktometrisch nicht nachweisbaren
Fremdphasen. Diese ergeben unbrauchbare Solarzellen. Auch
ist der Multischichtaufbau verfahrensaufwendig und/oder
15 nicht auf großflächigen Substraten zu realisieren. Es wer-
den zu geringe Korngrößen und eine zu geringe Schicht-
dickengleichmäßigkeit beobachtet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein ver-
bessertes Verfahren zur Herstellung eines Chalkopyrit-
Halbleiters anzugeben, welches einfach durchzuführen und
gut kontrollierbar ist und welches einen einphasigen und
homogenen Halbleiter erzeugt, aus dem sich Solarzellen mit
hohen Wirkungsgraden herstellen lassen. Außerdem soll die
25 Prozeßführung durch Vermeidung toxischer Gase sicher sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Ver-
fahren nach Anspruch 1. Weitere Ausgestaltungen der Erfin-
dung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

30 Die wichtigsten Parameter für das erfindungsgemäße Verfah-
ren sind die hohe Aufheizrate AR von zumindest 10° pro Se-
kunde und der während des Temperprozesses einzuhaltende
Überdruck an der Komponente C. Unter Überdruck wird in dem
35 Sinn ein Partialdruck verstanden, der über dem Partial-
druck liegt, der sich über einer stöchiometrisch exakten
Zusammensetzung der Ausgangskomponenten A, B und C im Ver-

1 hältnis 1 : 1 : 2 ausbilden würde.

 Mit der angegebenen hohen Aufheizrate und einer ausrei-
 chend hohen Prozeßtemperatur T_p ist der fertige Verbin-
5 dungshalbleiter bereits nach einer Temperzeit dt von weni-
 gen Sekunden ausgebildet. Gegenüber bekannten Verfahren,
 die zumindest eine Stunde Selenisierung erfordern, handelt
 es sich somit um ein äußerst schnelles Verfahren.

10 Der Überdruck an der Komponente C bewirkt eine Selbstregu-
 lierung der die Stöchiometrie des erhaltenen Verbindungs-
 halbleiters. Auch bei einem Schichtaufbau mit einer nicht
 exakten 1 : 1 : 2 Zusammensetzung bezüglich der Ausgangs-
 komponenten A, B und C wird ein homogener das heißt ein-
15 phasiger Verbindungshalbleiter der exakt richtigen Zusam-
 mensetzung erhalten.

 Durch die hohe Aufheizrate des Schichtaufbaus wird eine
 direkte Reaktion der Ausgangskomponenten zum gewünsch-
20 ten Verbindungshalbleiter erreicht. Bisher auftretende
 stabile, aber elektronisch störende Zwischenstufen wie zum
 Beispiel das $Cu_{2-d}Se$ werden vermieden, da sich direkt der
 gewünschte Halbleiter bildet. Die entstehende Halbleiter-
 schicht zeigt eine hohe Haftung auf dem Substrat, welches
25 mit einer Rückelektrode versehen oder ohne Rückelektrode
 sein kann. Punktuelle Schichtablösungen treten nicht auf,
 da durch die hohe Aufheizrate AR lokale Zusammenballungen
 einzelner Elemente des Schichtaufbaus SA und deren binäre
 Zwischenphasen vermieden werden. Ein damit verbundenes
30 laterales und damit ungleichmäßiges Schichtwachstum als
 Ursache für Schichtaufwölbungen wird verhindert. Es wird
 ein homogenes Schichtwachstum beobachtet, welches zu einer
 äußerst homogenen Verbindungshalbleiterschicht mit äußerst
 geringen Schichtdickenschwankungen führt.

35

 Die Korngröße des Chalkopyrit-Halbleiters liegt im Bereich
 vom ein- bis dreifachen der erzeugten Schichtdicke, so daß

1 die Halbleiterschicht keine parallel zur Schichtebene ver-
laufenden Korngrenzen besitzt, die die Brauchbarkeit der
Halbleiterschicht zur Herstellung von Solarzellen beein-
trächtigen würde.

5

Daraus hergestellte Solarzellen zeigen Wirkungsgrade von
über 10 Prozent.

10 Der Überdruck der Komponente C wird anfänglich durch einen
stöchiometrischen Überschuß und während des Temperprozes-
ses durch eine Verkapselung des Schichtaufbaus gewährlei-
stet. Unter Verkapselung wird dabei ein begrenzter und
"geschlossener" Gasraum über dem Schichtaufbau verstanden.
Einfache Lösungen für eine solche Verkapselung werden
15 durch eine Abdeckung mit einem geeigneten und gegenüber
dem Prozeß inertem Material erreicht. Eine weitere Mög-
lichkeit besteht darin, das Substrat mit dem Schichtaufbau
zur Temperung in einem geschlossenen Behälter aufzubewah-
ren. Günstig ist dabei jeweils eine geringe Leckrate des
20 durch die Verkapselung eingeschlossenen Volumens, die
einen langsamen Gasaustausch mit erhöhtem Strömungswider-
stand erlaubt.

25 Das Material bzw. die Art der Abdeckung ist dabei auf die
Art der Aufheizung abgestimmt. Eine schnelle Aufheizung
läßt sich beispielsweise erreichen, wenn das Substrat mit
dem Schichtaufbau zur Verkapselung in eine Graphitbox ein-
gestellt wird und dann mittels Halogenlampen bestrahlt
wird. Durch die hohe Absorption des Graphits wird ein so
30 schnelles Aufheizen erreicht, daß die Prozeßtemperatur T_p
in weniger als 10 Sekunden erreicht ist. Außerdem wird mit
dem genannten Aufbau ein Überdruck an Reaktionsprodukten
mit hohem Dampfdruck erzielt, bzw. der exzessive Verlust
der Komponente C aufgrund deren hohen Dampfdrucks während
35 der Temperung verhindert. Der Abstand der Schichtabdeckung
von der Oberfläche des Schichtaufbaus sollte dabei kleiner
als 5 cm und vorzugsweise kleiner als 5 mm sein.

1 Bei optischer Aufheizung des Substrats kann die Abdeckung
bzw. Verkapselung auch aus anderen absorbierenden und
nicht reflektierenden Materialien oder auch aus transpa-
rentem Material wie Quarz bestehen.

5

Neben der optischen Aufheizung sind auch andere Verfahren
möglich, mit denen sich die hohe Aufheizrate erreichen
läßt, beispielsweise Widerstandsheizung oder induktive
Heizung.

10

Der Aufheiz- und der Temperprozeß werden unter einer Pro-
zeßatmosphäre aus Inertgas wie zum Beispiel Stickstoff
oder Argon durchgeführt. Der Prozeßdruck während des über-
wiegenden Teils der Temperung liegt dabei über 1 hpa, vor-
zugsweise aber nahe dem Atmosphärendruck, also knapp un-
terhalb 1.000 hpa.

15

Die Herstellung eines Schichtaufbaus und dessen Umwandlung
in eine Schicht des Verbindungshalbleiters ABC_2 wird im
20 folgenden anhand der Figuren 1 und 2 erläutert, während
Figur 3 einen Querschnitt durch eine daraus hergestellte
Solarzelle zeigt.

20

Als Substrat S dient üblicherweise eine Glasplatte 1 aus
25 Fensterglas. Diese kann mit einer Haftschrift, beispiels-
weise einer dünnen Chromschicht versehen sein, auf der die
Rückeletrodenschicht 1a für das aus der Halbleiterschicht
zu fertigende Bauelement aufgebracht ist. Das Verfahren
ist jedoch nicht auf diese Materialien beschränkt, so daß
30 viele Substrat/Rückeletroden-kombinationen S möglich
sind, die üblicherweise bei Solarzellen Verwendung finden.
So kann das Substrat 1 aus beliebigen nicht leitenden oder
leitenden Materialien hergestellt sein, beispielsweise aus
Keramik, Graphit oder Stahl. Die Rückeletrodenschicht 1a
35 kann eine beliebige Metallschicht sein oder auch ein dün-
nes leitfähiges Oxid, beispielsweise dotiertes Zinn- oder
Zinkoxid. In Abhängigkeit vom Material des Substrats 1 und

35

- 1 der Rückelektrodenschicht 1a kann zwischen SA und S (Figur 1) eine Diffusionssperrschicht erforderlich sein, wie zum Beispiel Titannitrid oder Tantalsiliziumnitrid.
- 5 Auf das Substrat S werden nun mit gängigen Dünnschichtungsverfahren die einzelnen Schichten des Schichtaufbaus SA aufgebracht. Geeignete Verfahren sind zum Beispiel Sputtern, Aufdampfen oder galvanische Abscheidung. Die Gesamtschichtdicke des Schichtaufbaus SA ist von der
- 10 gewünschten Schichtdicke des fertigen Verbindungshalbleiters abhängig, die beispielsweise zwischen 0,1 und 5 μm liegen sollte. Eine CIS-Schicht absorbiert das Sonnenlicht bereits ab einer Schichtdicke von 1 μm vollständig, so daß für Solarzellen geeignete CIS-Schichten üblicherweise in
- 15 einer Dicke von zumindest 1 μm erzeugt werden.

- Für den Schichtaufbau SA werden die Komponenten A, B und C des herzustellenden Verbindungshalbleiters ABC_2 in konkreten Schichten und in einem geeigneten Verhältnis der
- 20 Komponenten zueinander aufgebracht. Möglich ist es auch, die Komponenten B und C zumindest teilweise als Inter-elementverbindungen abzuscheiden (zum Beispiel In_2Se_3 oder Ga_2Se_3). Die zum gewünschten Verhältnis der Komponenten B und C fehlende Menge an C wird elementar aufgetragen.
- 25 Möglich ist es auch, die Komponenten B und C als Legierung aufzubringen und beispielsweise aufzudampfen.

- Die Komponente A wird als erste Schicht 2 elementar aufgebracht. Die Schichten 3 und 4 enthalten wie oben beschrieben die Komponenten B und C bzw. BC-Verbindungen neben
- 30 elementar aufgebrachtem C. Möglich ist es auch, die Reihenfolge der Schichten 3 und 4 zu vertauschen, oder die Gesamtmenge an den Komponenten A, B und C in Form von mehr als drei Schichten als Multischicht aufzubringen.

35

Die Komponenten A, B und C werden in einem Mol-Verhältnis von 1 : m : 2 n abgeschieden, wobei m einen Wert von 0,9

1 bis 1,3 annehmen kann, üblicherweise aber größer als 1
ist. Der Index n kann einen beliebigen Wert von 1,0 bis
1,8 annehmen, wird aber insgesamt stets so gewählt, daß
die Komponente C im Überschuß vorliegt, so daß der Anteil
5 an C beispielsweise 20 bis 100 Prozent über dem stöchiome-
trisch exakten Anteil in bezug auf A und/oder B liegt, wo-
bei natürlich die im Unterschluß vorliegende Komponente
als Maßstab genommen wird.

10 Die Beschichtungstemperatur für den Schichtaufbau SA bzw.
für die Schichten 2, 3 und 4 liegt unter 200°C und ist im
einzelnen von der Aufbringungsart abhängig.

Zur Umwandlung des Schichtaufbaus SA muß dieser nun einem
15 Temperaturprozeß unterworfen werden. Dazu wird der Schicht-
aufbau SA zunächst verkapselt, beispielsweise durch Ab-
deckung des Schichtaufbaus oder Einbringen des Substrats S
mit dem Schichtaufbau SA in einen geschlossenen Behälter.
Die Abdeckung kann mittels einer Folie oder einer dünnen
20 Platte erfolgen, und beispielsweise aus Metall, Graphit
oder Quarz bestehen. In der Figur 1 ist die Verkapselung
als durchbrochene Linie dargestellt. Durch die Verkapse-
lung V kann sich während des Temperprozesses ein Überdruck
an Reaktionsprodukten oder eingesetzten Komponenten mit
25 hohem Dampfdruck aufbauen, wobei gleichzeitig ein langsa-
mer Gasaustausch nach außen ermöglicht wird.

Das Zuführen von Energie, beispielsweise durch Strahlung E
mittels Halogenlampen, muß eine ausreichend hohe Aufheiz-
30 rate AR gewährleisten können, so daß alle unter diesen Ge-
sichtspunkten geeigneten Heizquelle und Materialien zur
Verkapselung verwendet werden können.

Der Temperprozeß umfaßt eine schnelle Aufheizphase auf die
35 Prozeßtemperatur T_p von zumindest 350°C. Die Aufheizzeit
sollte dabei unter 30 Sekunden, vorzugsweise unter 10 Se-
kunden liegen, so daß eine Aufheizrate AR von zumindest

1 10° pro Sekunde erforderlich ist. Nach dem Erreichen der
Prozeßtemperatur wird noch für eine Zeitspanne dt weiter-
getempert, wobei dt in Abhängigkeit von T_p von wenigen Se-
kunden bis ca. 1 Stunde betragen kann. Beispielsweise ist
5 bei 500°C eine Temperzeit von 20 Sekunden ausreichend,
während eine Prozeßtemperatur von 400°C eine Temperzeit
von 5 Minuten (jeweils für CIS) erfordert.

Figur 2 zeigt das Substrat S mit der darauf erzeugten
10 Halbleiterschicht HL. Die Halbleiterschicht HL ist ein-
phasig, besteht also nur aus Kristallkörnern des gewünsch-
ten Verbindungshalbleiters ABC_2 . Die erreichten Korngrößen
sind abhängig von der gewählten Prozeßtemperatur T_p oder
Aufheizrate AR und von der Schichtdicke d der erzeugten
15 Halbleiterschicht HL und liegen im Bereich von ld bis $3d$.
Damit ist gewährleistet, daß in der Halbleiterschicht HL
nur senkrecht zur Schichtebene verlaufende Korngrenzen auf-
treten welche eine hohe elektronische Qualität der Halb-
leiterschicht sichern.

20

Als Ausführungsbeispiel wird im folgenden die Herstellung
einer CIS-Schicht sowie einer darauf basierenden Solarzel-
le beschrieben.

25 Ausführungsbeispiel

Für das Substrat S wird Natron-Kalk Glas verwendet und mit
einer Molybdänelektrode versehen. Dazu wird ca. 1 μm dick
Molybdän aufgesputtert. Für den Schichtaufbau SA werden
30 die Komponenten A, B und C in Form diskreter Schichten der
Elemente Cu, In und Se in der genannten Reihenfolge aufge-
bracht, wobei für Cu eine Gesamtmenge von 2 $\mu mol/cm^2$, für
In eine Menge von 2,15 $\mu mol/cm^2$ und für Se eine Menge von
5,8 $\mu mol/cm^2$ gewählt wird, was für eine Schichtdicke d
35 der fertigen CIS-Schicht von ca. 1 μm ausreichend ist. Für
andere Schichtdicken d sind die Auftragsmengen entspre-
chend zu korrigieren.

1 Das Substrat mit dem Schichtaufbau SA wird nun in einer
Graphitbox mit einer Aufheizrate von 50° pro Sekunde durch
Verwendung von Halogenlampen auf 400°C in einer Atmosphäre
aus Stickstoff und unter einem Druck von ca. 800 hpa er-
5 hitzt. Nach einer Temperzeit von ca. 5 Minuten ist ein gut
haftender, polykristalliner einphasiger CIS-Film in
Chalkopyrit-Struktur entstanden, wie das Röntgenbeugungs-
spektrometer beweist. Die Korngröße liegt im Bereich von
1 bis 3 µm, der Film ist p-leitend mit einem spezifischen
10 Widerstand von ca. 50 bis 100 Ohm cm.

Zur Fertigstellung einer Solarzelle wird darüber nach be-
kannten Methoden eine 10 nm dicke n-leitende Kadmiumsul-
fid/Zinkoxid-Fensterschicht FS erzeugt. Eine Frontelektro-
15 denschicht FE, zum Beispiel 1 µm dickes ZnO sowie eine
Gridelektrodenstruktur GE und gegebenenfalls eine Passivie-
rungs- bzw. Antireflexschicht vervollständigen den Aufbau.

Die fertigen Solarzellen zeigen Wirkungsgrade über 10 Pro-
20 zent bei einer Leerlaufspannung von über 415 mV, einem
Füllfaktor von über 65 Prozent und einem Kurzschlußstrom
von über 38 mA/cm². Figur 3 zeigt die fertige Solarzelle.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist neben dem für Solarzel-
25 len bewährten Kupferindiumdiselenid auch zur Herstellung
der anderen Chalkopyrit-Materialien bestens geeignet. Ge-
genüber herkömmlichen Prozessen werden mit dem neuen Ver-
fahren deutlich reduzierte Taktzeiten erzielt, so daß sich
damit eine nahezu kontinuierliche kostengünstige In-Line
30 Fertigung realisieren läßt.

Gegenüber einer Gasphasenselenisierung zur Herstellung
einer CIS-Schicht ergibt sich mit dem erfindungsgemäßen
Verfahren für den Verfahrensschritt der Halbleiterbildung
35 eine bis zu 200-fache Beschleunigung.

1 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Chalkopyrit-Halbleiters des Typs ABC_2 , worin A für Kupfer oder Silber, B für Indium, Gallium oder Aluminium und C für Schwefel oder Selen steht, auf einem Substrat mit den Schritten

5 - Erzeugen eines Schichtaufbaus (SA) auf dem Substrat (S) durch Aufbringen der Komponenten A, B und C in elementarer Form und/oder als binäre Interelementverbindung B_2C_3 ,

10 - schnelles Aufheizen des Substrats (S) mit dem Schichtaufbau (SA) auf eine Prozeßtemperatur (T_p) mit einer Aufheizrate (AR) und

15 - Halten des Substrats bei T_p für eine Zeitspanne dt ,

20 wobei der Schichtaufbau (SA) die Komponente C in stöchiometrischem Überschuß enthält, die Aufheizrate (AR) zumindest $10^\circ/\text{Sekunde}$ beträgt, die Prozeßtemperatur T_p größer gleich 350°C ist, dt 10 Sekunden bis 1 Stunde beträgt und wobei während des gesamten Temperprozesses ein über dem Gleichgewichtsdruck liegender Partialdruck von der Komponente C eingehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Überdruck der Komponente C während des Temperprozesses durch eine Verkapselung V des Schichtaufbaus SA gewährleistet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Verkapselung V durch Abdecken des Schichtaufbaus SA vorgenommen wird.

35 4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das Substrat (S) mit dem Schichtaufbau (SA) zur

- 1 Verkapselung in einem geschlossenen Behälter (V) verwahrt wird.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 4,
bei dem ein Behälter (V) aus Graphit verwendet wird und das Aufheizen (E) mit einer Heizlampe erfolgt.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
bei dem die Komponente A als erste Schicht (1) des Schichtaufbaus (SA) elementar aufgebracht wird.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
bei dem die Aufheizrate AR so hoch gewählt wird, daß die Prozeßtemperatur T_p in weniger als 10 Sekunden erreicht wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
bei dem die Prozeßtemperatur T_p zumindest 500°C beträgt.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
bei dem die Temperung bei einem Druck zwischen 1 hpa und 1000 hpa durchgeführt wird.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
bei dem für den Schichtaufbau SA die Komponenten A, B und C in einem Verhältnis von 1 : m : 2 n abgeschieden werden, wobei m gleich 0,9 bis 1,3 und n gleich 1,0 bis 1,8 ist.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
bei dem die Komponenten A und B in einer Menge von zumindest ca. $2 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ und die Komponente C in einer Menge von zumindest $4,8 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ auf dem Substrat S aufgebracht werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
bei dem die Komponente B und/oder C in Anteilen von je 0 % bis 25 % (Atomprozent) ersetzt wird durch je ein Element

1 derselben Hauptgruppe des Periodensystems.

5

10

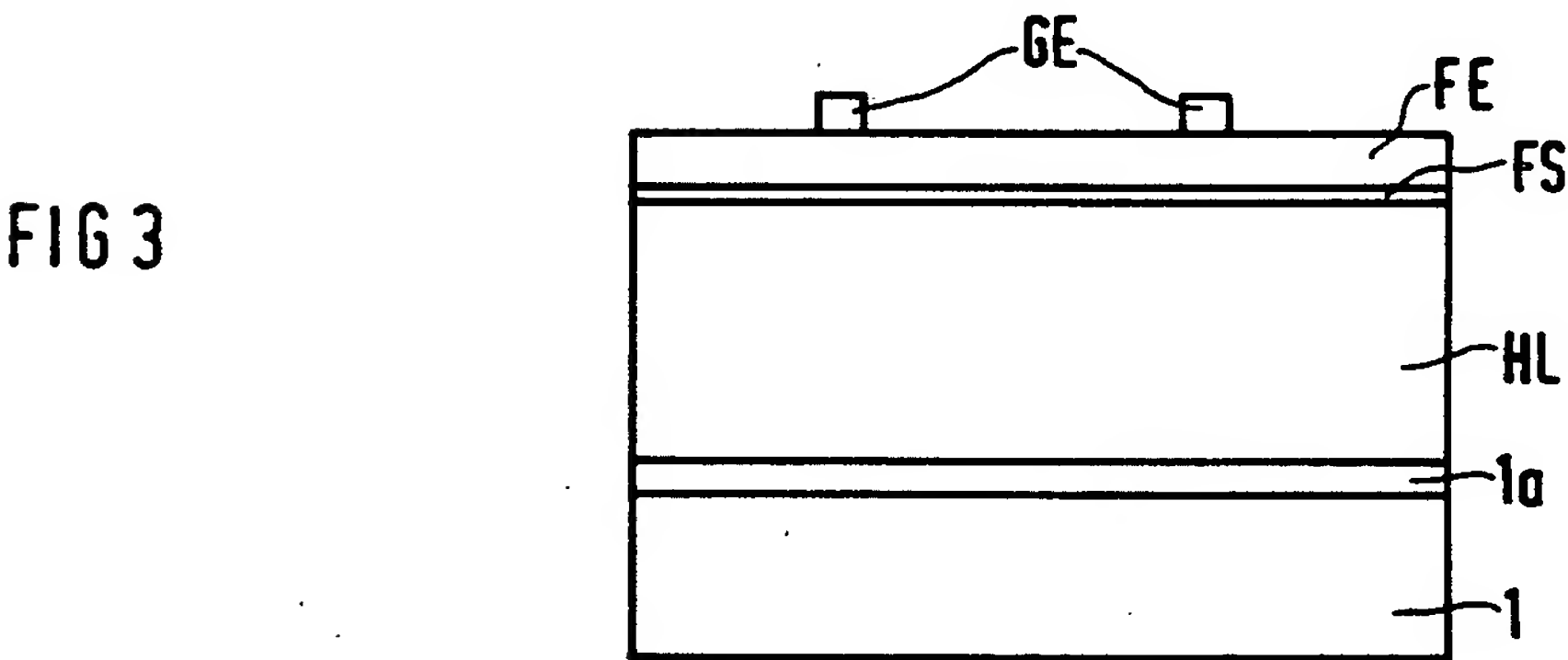
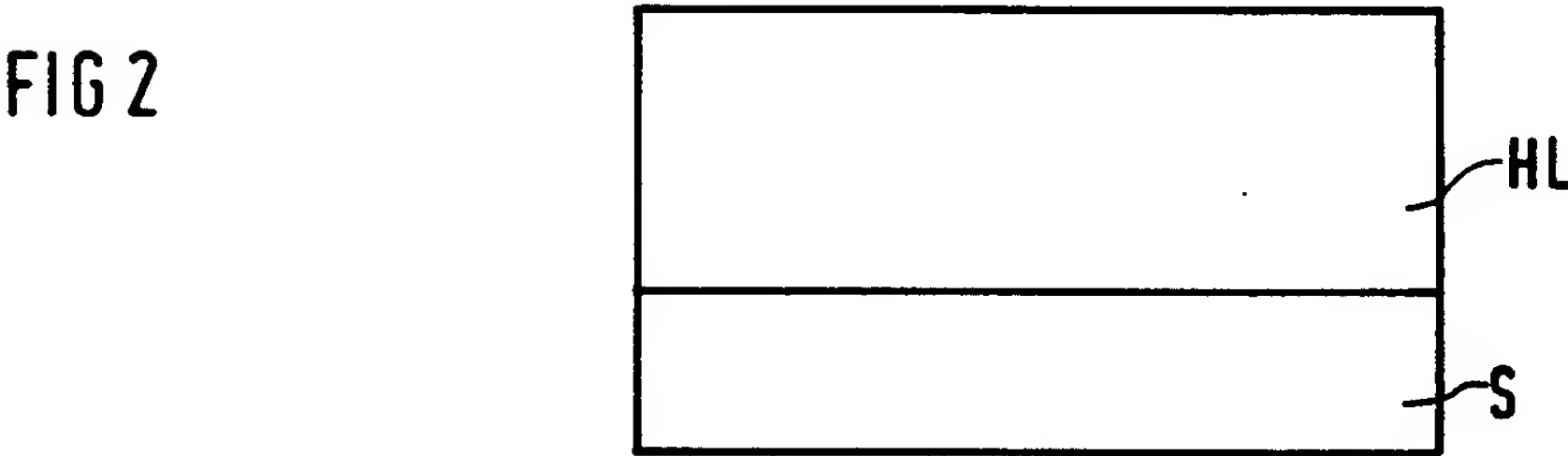
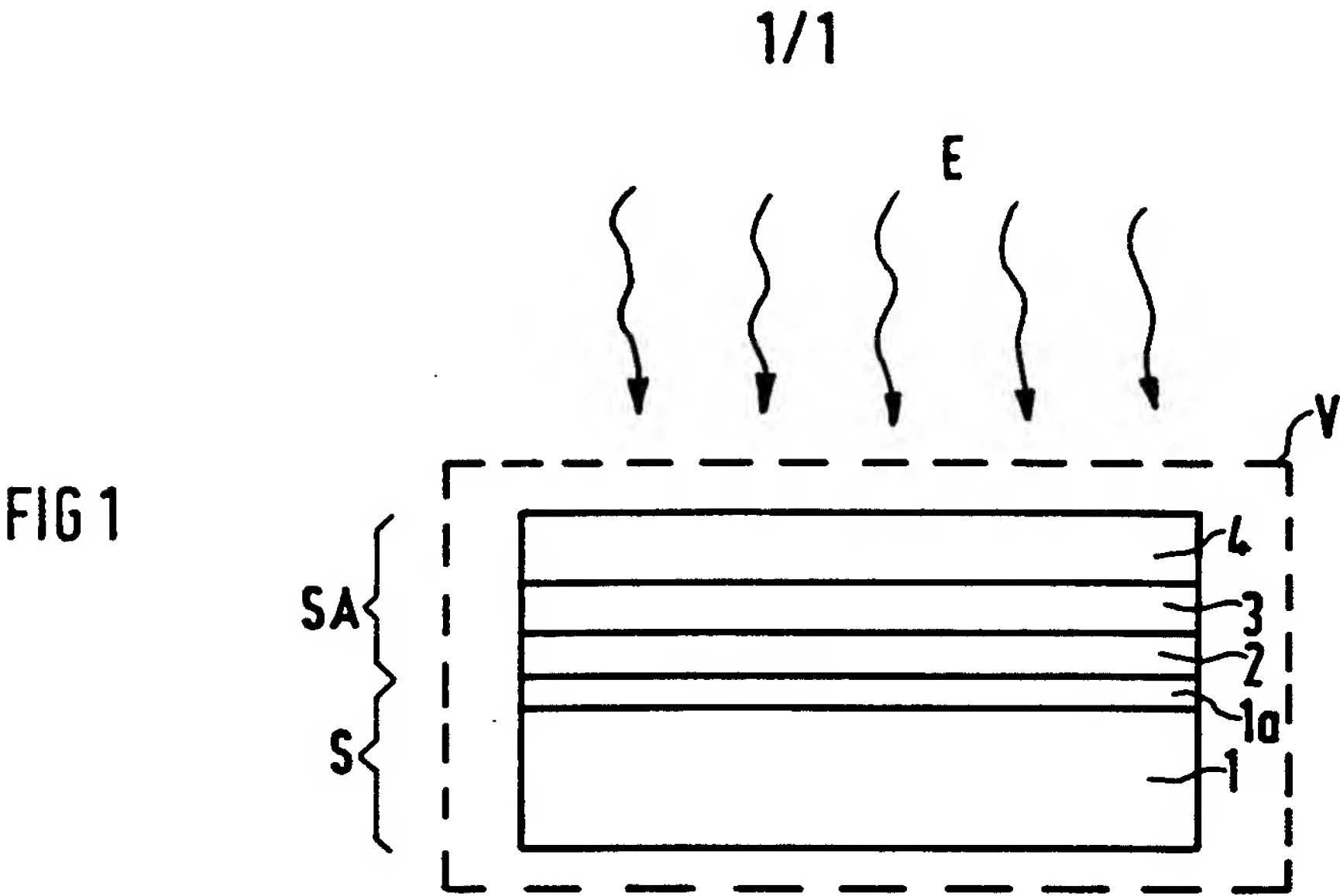
15

20

25

30

35



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 93/00814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 H01L31/18 H01L31/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SOLAR CELLS. vol. 30, no. 1/4, May 1991, LAUSANNE CH pages 69 - 77 G.D. MOONEY ET AL. 'The formation of CuInSe ₂ thin films by rapid thermal processing' see page 69 - page 73 ---	1,6,10
A	9TH E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE 25 September 1989, FREIBURG, FRG pages 153 - 156 H. OUMOUS ET AL. 'Production of CuInSe ₂ thin films by rapid thermal annealing of stacked elemental layers' cited in the application --- -/--	1-4,6,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1993

Date of mailing of the international search report

06.01.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Visentin, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/DE 93/00814

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS vol. 27, no. 1, June 1992, AMSTERDAM NL pages 13 - 23 N. KAVCAR ET AL. 'Characterization of CuInSe₂ thin films produced by thermal annealing of stacked elemental layers' see the whole document ---</p>	1,6,8,10
A	<p>DE,A,38 22 073 (W. H. BLOSS) 4 January 1990 see the whole document ---</p>	1,6
A	<p>EP,A,0 318 315 (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) 31 May 1989 see the whole document ---</p>	1,6
A	<p>TENTH E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE 8 April 1991, LISBON, PORTUGAL pages 883 - 886CA M.H. BADAWI ET AL. 'Scaleable, large area compatible technique for the production of CuInSe₂ based solar cells' ---</p>	
A	<p>20TH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE 26 September 1988, LAS VEGAS, USA pages 1482 - 1486 A. KNOWLES ET AL. 'Properties of copper indium diselenide thin films produced by thermal annealing of elemental sandwich structures' ---</p>	
A	<p>22ND IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE 7 October 1991, LAS VEGAS, USA pages 1169 - 1172 M. TANDA ET AL. 'Photoluminescence study of CuInSe₂ thin films prepared by the selenization technique' -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 93/00814

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3822073	04-01-90	NONE	
EP-A-0318315	31-05-89	JP-A- 1231313	14-09-89
		US-A- 5045409	03-09-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen
PCT/DE 93/00814

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 H01L31/18 H01L31/032

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SOLAR CELLS. Bd. 30, Nr. 1/4, Mai 1991, LAUSANNE CH Seiten 69 - 77 G.D. MOONEY ET AL. 'The formation of CuInSe ₂ thin films by rapid thermal processing' siehe Seite 69 - Seite 73 ---	1,6,10
A	9TH E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE 25. September 1989, FREIBURG, FRG Seiten 153 - 156 H. OUMOUS ET AL. 'Production of CuInSe ₂ thin films by rapid thermal annealing of stacked elemental layers' in der Anmeldung erwähnt --- -/--	1-4,6,8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06.01.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Visentin, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS Bd. 27, Nr. 1, Juni 1992, AMSTERDAM NL Seiten 13 - 23 N. KAVCAR ET AL. 'Characterization of CuInSe₂ thin films produced by thermal annealing of stacked elemental layers' siehe das ganze Dokument ---</p>	1,6,8,10
A	<p>DE,A,38 22 073 (W. H. BLOSS) 4. Januar 1990 siehe das ganze Dokument ---</p>	1,6
A	<p>EP,A,0 318 315 (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) 31. Mai 1989 siehe das ganze Dokument ---</p>	1,6
A	<p>TENTH E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE 8. April 1991, LISBON, PORTUGAL Seiten 883 - 886CA M.H. BADAWI ET AL. 'Scaleable, large area compatible technique for the production of CuInSe₂ based solar cells' ---</p>	
A	<p>20TH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE 26. September 1988, LAS VEGAS, USA Seiten 1482 - 1486 A. KNOWLES ET AL. 'Properties of copper indium diselenide thin films produced by thermal annealing of elemental sandwich structures' ---</p>	
A	<p>22ND IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE 7. Oktober 1991, LAS VEGAS, USA Seiten 1169 - 1172 M. TANDA ET AL. 'Photoluminescence study of CuInSe₂ thin films prepared by the selenization technique' -----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 93/00814

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3822073	04-01-90	KEINE	
EP-A-0318315	31-05-89	JP-A- 1231313	14-09-89
		US-A- 5045409	03-09-91